

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

Dipartimento di Fisica e Astronomia “Galileo Galilei”

Corso di Laurea in Fisica

Tesi di Laurea

Analisi della dinamica diffusiva e del teorema di
fluttuazione dissipazione in semplici modelli polimerici

Relatore

Prof. Fulvio Baldovin

Laureando

Antonio, Ivan Cusano

Anno Accademico 2017/2018

Sommario

La presente tesi si pone l'obiettivo di approfondire alcuni risultati fondamentali della meccanica statistica introdotti durante il corso di studi triennale in fisica, applicandoli a un semplice modello polimerico. In particolare si vuole studiare come, attraverso il passaggio ai modi normali, sia possibile una descrizione analitica della dinamica di una catena polimerica. Dopo aver introdotto il concetto di seconda entropia, se ne utilizzerà il formalismo per discutere dei meccanismi di conduzione termica nel polimero, scoprendo che modi diversi raggiungono l'equilibrio in scale di tempo completamente differenti. La metodologia di lavoro utilizzerà sia metodi numerici che analitici.

Indice

Introduzione	1
1 Fisica dei polimeri	3
1.1 Processi di Ornstein-Uhlenbeck	3
1.2 Equazione di Langevin e di Smoluchowski	4
1.3 Modello di Rouse	5
2 Seconda entropia	9
2.1 Richiami di meccanica statistica	9
2.2 Transizioni e seconda entropia	10
2.3 Espansioni in serie attorno a un massimo di entropia	11
2.4 Espansione per tempi brevi in sistemi Markoviani	12
3 Conduzione termica in un polimero	15
3.1 Formalismo della seconda entropia applicato ai modi normali	15
3.2 Entropia ed energia dei modi normali	16
3.3 Conduzione termica	17
3.4 Simulazioni numeriche dei modi normali	18
A Diagonalizzazione di A	23
B Simulazioni numeriche di processi di Ornstein-Uhlenbeck	25
Bibliografia	27

Introduzione

Un polimero è una macromolecola composta dalla ripetizione di subunità dette monomeri, legati covalentemente. Il numero di monomeri è tipicamente dell'ordine di $10^2 - 10^4$ [15], ma esistono esempi di polimeri molto più lunghi, come il DNA per cui tale numero raggiunge l'ordine di 10^8 .

Sebbene spesso si associno i polimeri all'ambito della biologia, pensando a DNA, polisaccaridi e proteine, essi trovano un campo di applicazione ben più vasto. La vita quotidiana è piena di esempi, basti pensare a materie plastiche come il PET, gomme, e fibre tessili quali il nylon.

Nonostante tutta questa varietà di applicazioni e caratteristiche, è possibile studiare alcune proprietà dei polimeri con modelli relativamente semplici. In prima approssimazione, dato il gran numero di monomeri, si può considerare la catena polimerica unidimensionale, ignorando effetti di volume escluso e autointersecazione. Inoltre, sempre a causa del numero di monomeri elevato, un polimero è in genere una molecola flessibile, sebbene la sua rigidità dipenda molto dal tipo considerato. Si può dunque pensare al polimero come una sorta di stringa flessibile lungo la quale sono attaccati i monomeri.

Un altro aspetto fondamentale da tenere in considerazione è che, specie in ambito biologico, i polimeri si trovano dissolti in fluidi, cioè sotto forma di soluzione polimerica. I monomeri sono dunque soggetti all'interazione con le molecole di fluido, e a causa dell'alto numero di gradi di libertà diviene impossibile un approccio deterministico allo studio del moto della catena.

Anche sistemi polimerici più semplici presentano infatti una vasta gamma di fenomeni stocastici non banali. Ad esempio, una dinamica diffusiva per il centro di massa del polimero [4], relazioni di fluttuazione dissipazione dipendenti dalla lunghezza d'onda, comportamenti di crossover tra sub-diffusione e moto browniano normale. Si apre dunque la possibilità di applicare tecniche ed idee della meccanica statistica e della termodinamica, sia di equilibrio che di non equilibrio.

Questa tesi si propone di studiare la dinamica di una catena polimerica immersa in un fluido, determinare come avviene lo scambio di energia tra polimero e solvente, dunque analizzare i meccanismi di conduzione termica per la catena.

Nel capitolo 1 si imparerà a descrivere l'evoluzione temporale della classe più semplice di processi stocastici, i processi di Ornstein-Uhlenbeck. Si applicheranno tali risultati prima al caso di una singola particella, passando poi alla catena di polimeri del modello di Rouse. Si vedrà come disaccoppiare il sistema di equazioni differenziali stocastiche che descrive il moto della catena passando alla rappresentazione in modi normali, rendendo possibile uno studio del problema con metodi analitici.

Nel capitolo 2 sarà definita la seconda entropia e ne sarà presentato il formalismo, attraverso il quale verrà affrontato il problema dei modi normali del modello di Rouse nell'ultimo capitolo. Si distinguerà su che scala di tempo è valida l'ipotesi di Markovianità per un sistema fisico. Mediante sviluppi in serie di Taylor intorno a massimi di entropia si ricaveranno formule analitiche che esprimono l'entropia in funzione della deviazione di un macrostato dal suo valore all'equilibrio. Si arriverà a definire lo stato successivo più probabile ed in che modo è possibile trovarlo.

Nel capitolo 3 si tornerà all'analisi dei modi normali della catena polimerica alla luce del formalismo della seconda entropia. Si inizierà dunque confrontando l'analisi del primo capitolo con i risultati del secondo, trovando le relazioni tra i parametri delle due formulazioni, e si mostrerà che ciascun modo corrisponde a un oscillatore armonico. Dal confronto con il teorema di equipartizione dell'energia sarà definita una temperatura efficace, prima per singolo modo, poi in un'ottica globale, e si studierà su che scale di tempo queste evolvano. Si passerà poi al problema della conduzione termica, vedendo come modi diversi abbiano tempi di rilassamento all'equilibrio termico molto differenti. Infine, si confronteranno le formule analitiche ottenute con simulazioni numeriche, confermandone la bontà.

1 | Fisica dei polimeri

1.1 Processi di Ornstein-Uhlenbeck

Per affrontare lo studio di una catena polimerica immersa in un fluido, è necessario, come base matematica, saper descrivere come evolve un processo di Ornstein-Uhlenbeck, l'esempio più semplice di processo stocastico.

Un processo stocastico è una variabile aleatoria la cui densità di probabilità è parametrizzata dal tempo. Un qualsiasi processo stocastico $Z(t) \in \mathbf{R}$ è completamente caratterizzato [9] dalla densità di probabilità congiunta $p(z_0, t_0, \dots, z_n, t_n) = p(z_n, t_n | z_{n-1}, t_{n-1}, \dots, z_0, t_0) \cdots p(z_1, t_1 | z_0, t_0) p(z_0, t_0)$ per una qualsiasi partizione $\{t_0, \dots, t_n\}$. Se tale partizione appartiene a un intervallo reale il processo è detto in tempo continuo. Un processo di Markov è un processo stocastico senza memoria, cioè è completamente caratterizzato dalla densità di probabilità congiunta $p(z_0, t_0, \dots, z_n, t_n) = p(z_n, t_n | z_{n-1}, t_{n-1}) \cdots p(z_1, t_1 | z_0, t_0) p(z_0, t_0)$.

Un processo di Ornstein-Uhlenbeck $Z(t)$ è un processo di Markov continuo e in tempo continuo che evolve con un'equazione della forma

$$\frac{dZ}{dt}(t) = -\frac{1}{\tau}Z(t) + c^{\frac{1}{2}}\Gamma(t) \quad (1.1)$$

dove τ e c sono due costanti positive, la prima detta tempo di rilassamento, la seconda legata alla costante di diffusione di Einstein dalla relazione $c = 2D$, se $Z(t)$ rappresenta una posizione. $\Gamma(t)$ è un rumore bianco gaussiano ed è definito da

$$\Gamma(t) \equiv \lim_{dt \rightarrow 0} \mathbf{N}(0, 1/dt) \quad (1.2)$$

dove con $\mathbf{N}(\mu, \sigma^2)$ si indica la gaussiana di media μ e varianza σ^2 . Dalle proprietà della normale standard si può dimostrare [10] che valgono le seguenti proprietà della $\Gamma(t)$

$$\langle \Gamma(t) \rangle = 0 \quad \langle \Gamma(t)\Gamma(t') \rangle = \delta(t - t') \quad (1.3)$$

L'equazione (1.1) soggetta alla condizione iniziale $Z(t_0) = \mathbf{N}(z_0, \sigma_0^2)$ si può risolvere notando che, scritta sotto forma formula di update,

$$Z(t + dt) = \left(1 - \frac{dt}{\tau}\right) Z(t) + c^{\frac{1}{2}}\Gamma(t) dt \quad (1.4)$$

esprime $Z(t_0 + dt)$ come combinazione lineare di due variabili casuali normali e indipendenti, dunque deve essere anch'essa normale. Iterando il ragionamento, per induzione possiamo affermare che il processo di Ornstein-Uhlenbeck $Z(t)$ deve essere normale $\forall t \geq t_0$.

Per caratterizzare $Z(t)$ è dunque sufficiente trovarne media e varianza. Per la prima iniziamo prendendo la media dell'equazione (1.1)

$$\frac{d}{dt}\langle Z(t) \rangle = -\frac{1}{\tau}\langle Z(t) \rangle$$

dove si utilizza la proprietà (1.3). Si ottiene un'equazione differenziale lineare la cui soluzione per la condizione iniziale $\langle Z(t_0) \rangle = z_0$ è

$$\langle Z(t) \rangle = z_0 e^{-(t-t_0)/\tau} \quad (1.5)$$

Per trovare la varianza, eleviamo al quadrato l'equazione (1.1), tenendo solo i termini fino al primo ordine in dt

$$Z^2(t+dt) = Z^2(t) - \frac{2}{\tau}Z^2(t)dt + 2c^{\frac{1}{2}}Z(t)\mathbf{N}(0,1)(dt)^{\frac{1}{2}} + c(\mathbf{N}(0,1))^2 dt$$

Prendendo la media e ricordando che i primi due momenti della normale standard sono rispettivamente 0 e 1, si ottiene

$$\langle Z^2(t+dt) \rangle = \langle Z^2(t) \rangle - \frac{2}{\tau}\langle Z^2(t) \rangle dt + cdt$$

che può essere scritta sotto forma di un'equazione differenziale lineare non omogenea. Risolvendola con condizione iniziale $\langle Z^2(t_0) \rangle = z_0^2 + \sigma_0^2$ otteniamo

$$\langle Z^2(t) \rangle = \left(z_0^2 + \sigma_0^2 \right) e^{-\frac{2}{\tau}(t-t_0)} + \frac{c\tau}{2} \left(1 - e^{-\frac{2}{\tau}(t-t_0)} \right)$$

Possiamo quindi calcolare la varianza da $\text{var}(Z(t)) = \langle Z^2(t) \rangle - \langle Z(t) \rangle^2$:

$$\text{var}(Z(t)) = \frac{c\tau}{2} \left(1 - \left(1 - \frac{2\sigma_0^2}{c\tau} \right) e^{-\frac{2}{\tau}(t-t_0)} \right) \quad (1.6)$$

Essendo $Z(t)$ normale concludiamo che il processo di O-U con tempo di rilassamento τ e costante di diffusione c , soggetto alla condizione iniziale $Z(t_0) = \mathbf{N}(z_0, \sigma_0^2)$, è

$$Z(t) = \mathbf{N} \left(z_0 e^{-(t-t_0)/\tau}, \frac{c\tau}{2} \left(1 - \left(1 - \frac{2\sigma_0^2}{c\tau} \right) e^{-\frac{2}{\tau}(t-t_0)} \right) \right) \quad (1.7)$$

Notiamo infine che nel limite $t \rightarrow \infty$

$$Z(t) \xrightarrow[t \rightarrow \infty]{} \mathbf{N} \left(0, \frac{c\tau}{2} \right) \quad (1.8)$$

1.2 Equazione di Langevin e di Smoluchowski

Prima di discutere il caso di una catena polimerica è opportuno studiare il moto browniano unidimensionale di una singola particella immersa in un fluido e sottoposta a un potenziale armonico, nel caso sovrasmorzato, seguendo l'approccio dovuto a Langevin.

Siano $x(t)$, $v(t)$, m rispettivamente posizione, velocità e massa di una particella posta in un potenziale armonico $V(x) = \frac{1}{2}kx^2$. Si suppone che la forza esercitata dalle molecole di fluido sulla particella si possa dividere in due componenti: una forza di attrito viscoso $-\gamma v(t)$, con γ coefficiente di attrito, e una forza stocastica $\mathcal{F}(t)$, a media nulla, priva di correlazione temporale, statisticamente indipendente da $v(t')$ e $x(t') \forall t' \leq t$. Dalla seconda legge di Newton otteniamo

$$m \frac{dv}{dt}(t) = -\gamma v(t) - kx(t) + \mathcal{F}(t) \quad (1.9)$$

detta equazione di Langevin. Nel caso sovrasmorzato il termine viscoso domina quello inerziale, si può quindi porre tale termine uguale a zero. Allora, riarrangiando la (1.9), si ottiene l'equazione di Smoluchowski

$$\frac{dx}{dt}(t) = -\frac{k}{\gamma}x(t) + f(t) \quad (1.10)$$

dove si è posto $f(t) = \frac{1}{\gamma}\mathcal{F}(t)$. Notiamo che, a differenza di $\mathcal{F}(t)$, $f(t)$ non è forza perché ha le dimensioni di una velocità, $[f] = \mathbb{L}\mathbb{T}^{-1}$, dunque in seguito la indicheremo con il termine velocità stocastica [12].

Le ipotesi di Langevin su $\mathcal{F}(t)$ rendono evidentemente $x(t)$ un processo di Markov. Si può dimostrare [10] che ciò implica che l'unico modo per rendere l'equazione (1.10) matematicamente auto-consistente è che $f(t)$ sia proporzionale al rumore bianco gaussiano. Ponendo quindi $f(t) = c^{\frac{1}{2}}\Gamma(t)$, $\tau = \gamma/k$ otteniamo

$$\frac{dx}{dt}(t) = -\frac{1}{\tau}x(t) + c^{\frac{1}{2}}\Gamma(t)$$

ovvero $x(t)$ è un processo di Ornstein-Uhlenbeck, di cui conosciamo l'evoluzione temporale una volta fissate le costanti.

Per fissare c in funzione di parametri fisicamente misurabili per prima cosa assumiamo il fluido in equilibrio termico a temperatura T . Ci aspettiamo che $x(t)$ sia asintoticamente distribuita secondo la Maxwell-Boltzmann. In particolare per il teorema di equipartizione dell'energia ogni grado di libertà quadratico contribuisce all'energia con $\frac{1}{2}k_B T$. Dal confronto con (1.8) otteniamo per $t \rightarrow \infty$ le uguaglianze $\frac{1}{2}k\langle x^2 \rangle = \frac{1}{2}k_B T$ e $\langle x^2 \rangle = \frac{c\tau}{2}$, di conseguenza

$$c = \frac{2k_B T}{\gamma} \quad f(t) = \left(\frac{2k_B T}{\gamma} \right)^{\frac{1}{2}} \Gamma(t) \quad (1.11)$$

Da (1.11) vediamo anche che $\mathcal{F}(t) = (2k_B T \gamma)^{\frac{1}{2}} \Gamma(t)$, dunque la forza stocastica in (1.9), pur essendo statisticamente indipendente dalla velocità, è legata alla forza di attrito viscoso mediante la costante γ . Questo risultato è anche detto teorema di fluttuazione-dissipazione [8].

Possiamo quindi concludere da (1.8) che, assumendo per semplicità $t_0 = 0$ e fissata una posizione iniziale $x(0) = \mathbf{N}(x_0, \sigma_0^2)$, la posizione della particella evolve come

$$x(t) = \mathbf{N}\left(x_0 e^{-\frac{k}{\gamma}t}, \frac{k_B T}{k} \left(1 - \left(1 - \frac{k\sigma_0^2}{k_B T}\right) e^{-2\frac{k}{\gamma}t}\right)\right) \quad (1.12)$$

1.3 Modello di Rouse

Il modello di Rouse è uno dei modelli di polimero matematicamente più semplici, utile per studiarne alcune proprietà che non comportino effetti idrodinamici. Si considera il polimero come una catena di monomeri puntiformi, uniti da molle ideali. Essi sono immerse in un fluido, per cui risentono di una forza di attrito e una forza casuale dovuta agli urti con le molecole di fluido, supponendo quest'ultime di massa molto minore di quelle di un singolo monomero. Inoltre si trascurano effetti dovuti a campi di velocità indotti nel fluido dal moto della catena. Questa ipotesi è ragionevole nelle mescole polimeriche [4], dove il modello porta a buoni risultati, mentre non è adatto a descrivere soluzioni molto diluite.

Consideriamo un polimero costituito da $N + 1$ monomeri, indicizzati dai pedici $0 \leq n \leq N$, ciascuno di massa m . Il modello di Rouse originale è tridimensionale, inoltre la costante elastica delle molle dipende dalla temperatura. In quest'analisi invece assumeremo le molle di costante elastica \mathcal{K} indipendente dalla temperatura e lunghezza a riposo l , un modello che ben descrive un reticolo cristallino. Inoltre, poiché il moto sui tre assi spaziali si può disaccoppiare, ci ridurremo al caso unidimensionale. Supporremo che il fluido sia un reservoir termico, con temperatura T uniforme e costante. Sia infine γ il coefficiente di attrito viscoso di cui risente ogni singolo monomero. Allora, indicando con R_n la posizione del monomero n -esimo rispetto al punto in cui le molle sarebbero in equilibrio (cioè $n \cdot l$), analogamente a (1.10):

$$\begin{aligned} \frac{dR_0}{dt}(t) &= -\frac{\mathcal{K}}{\gamma} [R_0(t) - R_1(t)] + f_0(t) \\ \frac{dR_n}{dt}(t) &= -\frac{\mathcal{K}}{\gamma} [2R_n(t) - R_{n+1}(t) - R_{n-1}(t)] + f_n(t) \quad (0 < n < N) \\ \frac{dR_N}{dt}(t) &= -\frac{\mathcal{K}}{\gamma} [R_N(t) - R_{N-1}(t)] + f_N(t) \end{aligned} \quad (1.13)$$

dove la velocità stocastica agente su ciascun monomero è del tipo (1.11) discusso nella sezione precedente. Assumendo che queste siano indipendenti su monomeri diversi, deve valere la condizione

$$\langle f_n(t) f_{n'}(t') \rangle = 2 \frac{k_B T}{\gamma} \delta_{n,n'} \delta(t - t') \quad (1.14)$$

La (1.13) rappresenta un set di $N + 1$ equazioni differenziali stocastiche accoppiate. Cerchiamo di effettuare un cambio di variabili che disaccoppi il sistema in $N + 1$ equazioni differenziali stocastiche

indipendenti. Conviene passare alla notazione matriciale, introducendo i vettori $\mathbf{R}(t), \mathbf{f}(t) \in \mathbb{R}^{N+1}$ e la matrice $A \in \mathbb{R}^{(N+1) \times (N+1)}$, definiti come

$$A = \begin{pmatrix} 1 & -1 & & & \\ -1 & 2 & -1 & & \\ & \ddots & \ddots & \ddots & \\ & & -1 & 2 & -1 \\ & & & -1 & 1 \end{pmatrix} \quad \mathbf{R}(t) = \begin{pmatrix} R_0(t) \\ \vdots \\ R_N(t) \end{pmatrix} \quad \mathbf{f}(t) = \begin{pmatrix} f_0(t) \\ \vdots \\ f_N(t) \end{pmatrix} \quad (1.15)$$

con i quali il set di equazioni (1.13) diventa semplicemente

$$\dot{\mathbf{R}}(t) = -\frac{\mathcal{K}}{\gamma} A \mathbf{R}(t) + \mathbf{f}(t) \quad (1.16)$$

Da un punto di vista algebrico l'obiettivo è diagonalizzare A , trovandone autovalori e autovettori. Per alcuni tipi di matrici tridiagonali di dimensione qualsiasi è possibile farlo analiticamente, seguendo il metodo presente in appendice A. Si trovano la matrice diagonale D , la matrice di cambio base Φ e la sua inversa Φ^{-1} :

$$D_{k,k'} = 4 \sin^2 \left(\frac{k\pi}{2(N+1)} \right) \delta_{k,k'} \quad \Phi_{k,n}^{-1} = \frac{1}{N+1} \cos \left(\frac{n+\frac{1}{2}}{N+1} k\pi \right) \quad \Phi_{n,k} = \begin{cases} 1 & \text{se } k = 0 \\ 2 \cos \left(\frac{n+\frac{1}{2}}{N+1} k\pi \right) & \text{se } k \neq 0 \end{cases} \quad (1.17)$$

per le quali vale la relazione $D = \Phi^{-1} A \Phi$.

Definiamo adesso i modi normali $\mathbf{X}(t)$:

$$\mathbf{X}(t) = \Phi^{-1} \mathbf{R}(t) \quad (1.18)$$

con la trasformazione inversa:

$$\mathbf{R}(t) = \Phi \mathbf{X}(t) \quad (1.19)$$

Si ha dunque, da (1.16):

$$\begin{aligned} \dot{\mathbf{X}}(t) &= \Phi^{-1} \dot{\mathbf{R}}(t) = \\ &= \Phi^{-1} \left[-\frac{\mathcal{K}}{\gamma} A \mathbf{R}(t) + \mathbf{f}(t) \right] = \\ &= -\frac{\mathcal{K}}{\gamma} \Phi^{-1} A \Phi \mathbf{X}(t) + \mathbf{F}(t) = \\ &= -\frac{\mathcal{K}}{\gamma} D \mathbf{X}(t) + \mathbf{F}(t) \end{aligned} \quad (1.20)$$

dove abbiamo definito $\mathbf{F}(t) = \Phi^{-1} \mathbf{f}(t)$. Poiché D è una matrice diagonale, abbiamo disaccoppiato la parte deterministica del sistema di equazioni (1.20).

Vediamo ora come sono correlate le $\mathbf{F}(t)$. L'analogo matriciale di (1.14) è la matrice di correlazione

$$\langle \mathbf{f}(t) \mathbf{f}^T(t') \rangle = \frac{2k_B T}{\gamma} \mathbb{I} \delta(t - t') \quad (1.21)$$

dove \mathbb{I} indica la matrice identità $N+1 \times N+1$ e l'apice \mathbf{T} la trasposizione di matrice. Vale inoltre la proprietà dimostrata in appendice:

$$(\Phi^{-1} \Phi^{-T})_{k,k'} = \begin{cases} \frac{1}{N+1} \delta_{0,k'} & \text{se } k = 0 \\ \frac{1}{2(N+1)} \delta_{k,k'} & \text{se } k \neq 0 \end{cases} \quad (1.22)$$

Dunque, da (1.21) e (1.22) calcoliamo

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{F}(t) \mathbf{F}^T(t') \rangle &= \langle (\Phi^{-1} \mathbf{f}(t)) (\Phi^{-1} \mathbf{f}(t'))^T \rangle = \\ &= \Phi^{-1} \langle \mathbf{f}(t) \mathbf{f}^T(t') \rangle \Phi^{-T} = \\ &= \frac{2k_B T}{\gamma} (\Phi^{-1} \Phi^{-T}) \delta(t - t') \end{aligned} \quad (1.23)$$

da cui si conclude facilmente che le entrate della matrice di correlazione delle $\mathbf{F}(t)$ sono

$$\left(\langle \mathbf{F}(t) \mathbf{F}^T(t') \rangle \right)_{k,k'} = \begin{cases} \frac{2k_B T}{\gamma(N+1)} \delta(t-t') \delta_{0,k'} & \text{se } k = 0 \\ \frac{k_B T}{\gamma(N+1)} \delta(t-t') \delta_{k,k'} & \text{se } k \neq 0 \end{cases} \quad (1.24)$$

È interessante osservare che l'ultimo passaggio in (1.23) è stato possibile grazie al fatto che la matrice di correlazione delle $\mathbf{f}(t)$ fosse proporzionale alla matrice identità. Per temperatura non uniforme lungo la catena avremmo avuto una matrice comunque diagonale [3], ma diversa dall'identità moltiplicata per una costante. In tal caso non sarebbe stato possibile far commutare tale matrice con Φ^{-1} , ed ottenere una matrice di correlazione diagonale per le $\mathbf{F}(t)$. Dunque, pur avendo disaccoppiato la parte deterministica, sarebbero nate correlazioni tra le forze stocastiche che avrebbero reso il problema molto più complicato, sia dal punto di vista analitico che numerico.

Tornando alla notazione a indici, concludiamo che le equazioni per i modi normali $X_k(t)$ sono

$$\frac{dX_k}{dt}(t) = -4 \frac{\mathcal{K}}{\gamma} \sin^2 \left(\frac{k\pi}{2(N+1)} \right) X_k(t) + F_k(t) \quad (0 \leq k \leq N). \quad (1.25)$$

con le condizioni

$$\begin{aligned} \langle F_0(t) F_0(t') \rangle &= \frac{2k_B T}{\gamma(N+1)} \delta(t-t') \\ \langle F_k(t) F_{k'}(t') \rangle &= \frac{k_B T}{\gamma(N+1)} \delta_{k,k'} \delta(t-t') \quad (k \neq 0) \end{aligned} \quad (1.26)$$

È facile vedere da (1.18) che il modo X_0 rappresenta il centro di massa della catena. Inoltre da (1.25) si vede che esso è sottoposto solo alla componente casuale della forza, mentre si annulla il termine di drift. Gli altri modi invece rappresentano le vibrazioni della catena attorno al centro di massa. Per essi, supponendo d'ora in poi $k \neq 0$, e ponendo

$$\tau_k = \left(4 \frac{\mathcal{K}}{\gamma} \sin^2 \left(\frac{k\pi}{2(N+1)} \right) \right)^{-1} \quad c = \frac{k_B T}{\gamma(N+1)} \quad (1.27)$$

riconosciamo, riscrivendo (1.25), N processi di Ornstein-Uhlenbeck indipendenti, con costante di diffusione c uguale per tutti i modi, e costante di rilassamento τ_k dipendente da k e quindi dal modo:

$$\frac{dX_k}{dt}(t) = -\frac{1}{\tau_k} X_k(t) + c^{\frac{1}{2}} \Gamma(t) \quad (1 \leq k \leq N) \quad (1.28)$$

Grazie a (1.7) sappiamo trovare l'evoluzione temporale dei primi due momenti

$$\begin{aligned} \langle X_k(t) \rangle &= \langle X_k(0) \rangle e^{-\frac{t}{\tau_k}} \\ \langle X_k^2(t) \rangle &= \langle X_k^2(0) \rangle e^{-\frac{2t}{\tau_k}} + \frac{k_B T}{8\mathcal{K}(N+1)} \sin^{-2} \left(\frac{k\pi}{2(N+1)} \right) \left(1 - e^{-\frac{2t}{\tau_k}} \right) \end{aligned} \quad (1.29)$$

e in particolare i loro valori all'equilibrio:

$$\begin{aligned} \langle X_k \rangle_{eq} &= 0 \\ \langle X_k^2 \rangle_{eq} &= \frac{k_B T}{8\mathcal{K}(N+1)} \sin^{-2} \left(\frac{k\pi}{2(N+1)} \right) \end{aligned} \quad (1.30)$$

2 | Seconda entropia

2.1 Richiami di meccanica statistica

Prima di procedere è opportuno ricordare alcuni concetti della meccanica statistica classica. Considerando un sistema di M particelle, lo spazio delle fasi di Gibbs è lo spazio $6M$ dimensionale i cui assi sono tutte le $3M$ coordinate e i $3M$ impulsi coniugati. Ogni punto, che rappresenta un possibile stato del sistema, è detto microstato. Un macrostato è un insieme di microstati, cioè una cella nello spazio delle fasi. A ciascun macrostato è associato un valore per una certa grandezza fisica, ad esempio l'energia, che può essere ottenuto da tante configurazioni microscopiche diverse. Ad essere rigorosi non si dovrebbe considerare i microstati come puntiformi, sarebbe più corretto associargli un volume [13] dell'ordine di h^3 , in accordo con il principio di indeterminazione di Heisenberg. In questo modo il numero di microstati appartenenti a un macrostato sarebbe semplicemente il rapporto tra volumi nello spazio delle fasi.

In questo paragrafo e nel successivo indicheremo i microstati con le lettere latine e i macrostati con quelle greche. A ogni microstato è possibile associare un peso $\omega(i)$ positivo, generalmente posto uguale a 1 se è lo stesso per tutti i microstati. Segue che il peso di un macrostato è la somma dei pesi dei microstati che contiene, e il peso totale del sistema la somma dei pesi di tutti i macrostati. Rispettivamente,

$$\omega(\alpha) = \sum_{i \in \alpha} \omega(i) \qquad W = \sum_{\alpha} \omega(\alpha) = \sum_i \omega(i) \qquad (2.1)$$

Dalla definizione di Boltzmann di entropia, $S_{tot} \equiv k_B \ln W$, possiamo definire l'entropia di un macrostato e la sua relazione con la probabilità:

$$S(\alpha) \equiv k_B \ln \omega(\alpha) \qquad p(\alpha) \equiv \frac{\omega_{\alpha}}{W} = \frac{1}{W} e^{S(\alpha)/k_B} \qquad (2.2)$$

Da (2.1) segue che possiamo esprimere l'entropia totale come

$$S_{tot} = k_B \sum_{\alpha} p(\alpha) \ln \left(\frac{\omega(\alpha)W}{\omega(\alpha)} \right) = \sum_{\alpha} p(\alpha) [S(\alpha) - k_B \ln p(\alpha)] \qquad (2.3)$$

per cui possiamo interpretare l'entropia totale come somma di due contributi: il primo rappresenta l'entropia interna di ciascun macrostato, il secondo il disordine associato all'incertezza sul macrostato in cui ci troviamo.

Cerchiamo infine la relazione tra entropia e energia interna per un sottosistema a contatto con un reservoir. L'energia totale è somma dell'energia di sottosistema e reservoir, $U_{tot} = U_s + U_r$. Il sistema totale è isolato, quindi la sua energia si conserva. Di conseguenza $\Delta U_r = -\Delta U_s$. Considerando l'energia come macrostato, anche l'entropia totale è somma di quella del sottosistema e del reservoir. Poiché l'energia del reservoir è molto maggiore di quella del sottosistema, coincide quasi con l'energia totale. Ciò permette di espandere in serie di Taylor l'entropia, arrestandosi al primo ordine:

$$S_r(U_{tot} - U_s) = S_r(U_{tot}) - \frac{dS_r}{dU_{tot}}(U_{tot}) U_s = S_r(U_{tot}) - T_r^{-1} U_s \qquad (2.4)$$

dove abbiamo applicato la definizione dell'inverso della temperatura. $S_r(U_{tot})$ è una costante priva di significato fisico, la si può porre uguale a zero. L'entropia totale in funzione della temperatura e

dell'energia del sottosistema è quindi:

$$S_{tot}(U_s|T_r) = S_s(U_s) - T_r^{-1}U_s \quad (2.5)$$

È interessante notare [2] che, sebbene matematicamente la distinzione tra microstati e macrostati sia ben definita (un microstato non può essere diviso in stati più piccoli), da un punto di vista fisico questa distinzione non è mai così netta. Infatti praticamente tutti i modelli fisici hanno sono validi solo alla “giusta scala”, perché trascurano gradi di libertà interni che acquistano importanza a piccola scala, o i gradi di libertà diventano troppi a grande scala. Dunque, una grandezza trattata come macrostato in un modello potrebbe essere microstato per un altro, e viceversa.

2.2 Transizioni e seconda entropia

Sia nel caso di equilibrio che non equilibrio lo stato microscopico di un sistema cambia nel tempo. Ciò può essere rappresentato da transizioni tra microstati in un determinato intervallo di tempo. Queste transizioni tra microstati possono essere deterministiche, stocastiche, o avere elementi di entrambe. Assumendo che il sistema sia in uno stato stazionario, e dunque che il tempo sia omogeneo, possiamo associare un peso alla transizione, $\omega(j, i|\Delta t)$, dove l'ordine degli argomenti indica che il sistema passa dal microstato i a j nel tempo Δt .

Di conseguenza, il peso di una transizione tra i due macrostati α, β è:

$$\omega(\beta, \alpha|\Delta t) = \sum_{i \in \alpha} \sum_{j \in \beta} \omega(j, i|\Delta t) \quad (2.6)$$

Anche se le transizioni tra microstati sono completamente deterministiche, quelle tra macrostati sono sempre stocastiche, perché specificando il macrostato non si conosce in che microstato si trova il sistema.

Per ogni microstato i esiste un microstato coniugato i^\dagger tale per cui

$$\omega(j, i|\Delta t) = \omega(i^\dagger, j^\dagger|\Delta t) \quad (2.7)$$

cioè la transizione tra due microstati ha lo stesso peso della transizione inversa tra i rispettivi microstati coniugati. Questa proprietà è detta reversibilità microscopica. In un sistema fisico i^\dagger rappresenta lo stesso microstato di i ma con le velocità di tutte le particelle invertite. Per ogni macrostato α si definisce analogamente il macrostato coniugato α^\dagger . In particolare, se un osservabile fisica è una funzione pari delle velocità $\alpha = \alpha^\dagger$, mentre se è dispari $\alpha = -\alpha^\dagger$.

Dal fatto che l'insieme dei microstati è completo e questi sono disgiunti, e dalla reversibilità microscopica, si possono dimostrare [2] le seguenti condizioni di riduzione:

$$\sum_j \omega(j, i|\Delta t) = \omega(i) \quad \sum_i \omega(j, i|\Delta t) = \omega(j) \quad (2.8)$$

$$\sum_\beta \omega(\beta, \alpha|\Delta t) = \omega(\alpha) \quad \sum_\alpha \omega(\beta, \alpha|\Delta t) = \omega(\beta) \quad (2.9)$$

Queste possono essere interpretate come leggi di conservazione dei pesi. Ad esempio, facendo riferimento alla prima, il peso del microstato di partenza $\omega(i)$ deve essere distribuito dalla transizione su tutti i possibili microstati di arrivo j . Deve inoltre valere la condizione di normalizzazione

$$\sum_{i,j} \omega(j, i|\Delta t) = \sum_{\alpha,\beta} \omega(\beta, \alpha|\Delta t) = W \quad (2.10)$$

indipendentemente dalla lunghezza dell'intervallo Δt .

Come per gli stessi macrostati, con il peso delle transizioni appena definito possiamo definire un'entropia che ne sia il logaritmo. Definiamo seconda entropia

$$S^{(2)}(\beta, \alpha|\Delta t) \equiv k_B \ln \omega(\beta, \alpha|\Delta t) \quad (2.11)$$

dove l'apice serve a distinguerla dall'entropia ordinaria. Analogamente a quest'ultima, l'esponenziale della seconda entropia dà la probabilità (non condizionata) della transizione:

$$p(\beta, \alpha | \Delta t) = \frac{1}{W} e^{S^{(2)}(\beta, \alpha | \Delta t) / k_B} \quad (2.12)$$

Lo stato successivo più probabile dato lo stato corrente, $\bar{\beta}(\Delta t | \alpha)$, è quello che massimizza la seconda entropia:

$$\left. \frac{\partial}{\partial \beta} S^{(2)}(\beta, \alpha | \Delta t) \right|_{\beta=\bar{\beta}} = 0 \quad (2.13)$$

Da questa definizione, insieme alla condizione di normalizzazione (2.9), possiamo scrivere un'importante condizione di riduzione che lega la seconda entropia all'entropia ordinaria:

$$\begin{aligned} S(\alpha) &= k_B \ln \omega(\alpha) = k_B \ln \sum_{\beta} \omega(\beta, \alpha | \Delta t) \approx \\ &\approx k_B \ln \omega(\bar{\beta}(\Delta t | \alpha), \alpha | \Delta t) = S^{(2)}(\bar{\beta}(\Delta t | \alpha), \alpha | \Delta t) \end{aligned} \quad (2.14)$$

dove la terza uguaglianza discende dal fatto che il logaritmo di una somma è circa uguale al logaritmo del termine maggiore della somma, approssimazione valida quando la distribuzione degli stati β è molto piccata attorno al valore più probabile $\bar{\beta}$.

2.3 Espansioni in serie attorno a un massimo di entropia

In un sistema all'equilibrio si presentano fluttuazioni attorno allo stato più probabile. D'ora in poi assumeremo che queste siano distribuite normalmente. Tale ipotesi è ragionevole, perché la componente stocastica nell'evoluzione di variabili fisiche è in generale dovuta alla somma di tanti contributi casuali, e dal teorema del limite centrale [14] sappiamo che la somma di variabili casuali di distribuzione arbitraria tende a una distribuzione normale. Indicheremo per il resto del capitolo con x la fluttuazione di un macrostato rispetto al suo valore di equilibrio. Ovviamente x ha media nulla. Inoltre, d'ora in poi assumeremo di trattare solo grandezze di parità ben definita, cioè quelle per le quali, immaginando di invertire la velocità di tutte le particelle del sistema, il valore del macrostato cambia di segno o resta lo stesso.

Attorno allo stato più probabile possiamo effettuare un'espansione al secondo ordine dell'entropia:

$$S(x) = \frac{1}{2} \mathcal{S} x^2 \quad \mathcal{S} \equiv \left. \frac{\partial^2 S}{\partial x^2} (x) \right|_{x=0} \quad (2.15)$$

dove si è posto $S(0) = 0$. Notiamo che \mathcal{S} deve essere negativa perché l'entropia è per definizione massima nello stato più probabile.

Effettuiamo un'espansione al secondo ordine anche per la seconda entropia:

$$S^{(2)}(x', x | \Delta t) = \frac{1}{2} A(\Delta t) x^2 + B(\Delta t) x x' + \frac{1}{2} A'(\Delta t) x'^2 \quad (2.16)$$

dove $x \equiv x(0)$ è lo stato attuale e $x' \equiv x(\Delta t)$ è lo stato futuro, e abbiamo posto $S^{(2)}(0, 0 | \Delta t) = 0$. Si hanno inoltre le derivate seconde

$$A(\Delta t) \equiv \left. \frac{\partial^2 S^{(2)}}{\partial x^2} (0, x | \Delta t) \right|_{x=0} \quad B(\Delta t) \equiv \left. \frac{\partial^2 S^{(2)}}{\partial x \partial x'} (x', x | \Delta t) \right|_{x, x'=0} \quad A'(\Delta t) \equiv \left. \frac{\partial^2 S^{(2)}}{\partial x'^2} (x', 0 | \Delta t) \right|_{x'=0} \quad (2.17)$$

Si dimostra [2] che la reversibilità microscopica implica $A'(\Delta t) = A(\Delta t)$, mentre dall'ipotesi sulla parità segue $A(\Delta t) = A(-\Delta t)$ e $B(\Delta t) = B(-\Delta t)$.

Dalla definizione di stato più probabile (2.13), cioè massimizzando la seconda entropia rispetto a x' , e (2.16) otteniamo

$$\bar{x}' \equiv \bar{x}'(\Delta t | x) = -A(\Delta t)^{-1} B(\Delta t) x \quad (2.18)$$

Il risultato è che lo stato più probabile nel futuro è linearmente proporzionale a quello corrente. Ciò è in accordo con l'ipotesi di regressione di Onsager originaria [2], ovvero che la velocità di ritorno all'equilibrio è direttamente proporzionale al gradiente di entropia.

Le derivate seconde di prima e seconda entropia non sono tutte indipendenti. Infatti, scrivendo (2.16) in funzione della deviazione dallo stato finale più probabile,

$$S^{(2)}(x', x|\Delta t) = \frac{1}{2}A(\Delta t) \left[x' + A(\Delta t)^{-1} B(\Delta t)x \right]^2 + \frac{1}{2} \left[A(\Delta t) + B(\Delta t)^2 A(\Delta t)^{-1} \right] x^2 \quad (2.19)$$

e sfruttando la condizione di riduzione (2.14), troviamo che vale la relazione

$$A(\Delta t) + B(\Delta t)^2 A(\Delta t)^{-1} = \mathcal{S} \quad (2.20)$$

2.4 Espansione per tempi brevi in sistemi Markoviani

Per iniziare sviluppare la termodinamica di sistemi non in equilibrio nel caso più semplice, cioè trasformazioni quasi-stazionarie, è sufficiente studiare il limite per tempi brevi. Nei sistemi studiati dalla termodinamica classica possiamo distinguere tre scale di tempo. Una scala di tempo molecolare o infinitesimale, in cui i dettagli dipendono dal potenziale intermolecolare. Una scala di tempo breve, in cui la velocità di cambiamento del macrostato può essere considerata costante, dunque non c'è un cambiamento significativo dello stato del sistema. Più precisamente, se Δt è un intervallo nella scala di tempo breve, deve essere $|\bar{x}(\Delta t|x) - x| \ll x$. Infine indichiamo con scala di tempo lungo quella in cui i cambiamenti dello stato del sistema sono apprezzabili.

Senza pretese di rigore matematico, illustriamo le ipotesi che ci permettono di semplificare il problema. In generale, sia per i processi Markoviani che non Markoviani a tempo continuo, lo stato successivo dipende anche dalla velocità di cambiamento dello stato oltre che dallo stato stesso, cioè avremmo $\bar{x} = \bar{x}(\Delta t|x, \dot{x})$. Si può però definire un tempo di rilassamento della dipendenza dalla velocità, dopo il quale $\bar{x} \approx \bar{x}(\Delta t|x)$. In particolare, il teorema di Doob [6] implica che nei processi di Markov le funzioni di correlazione temporale decadono esponenzialmente. Per questi è quindi possibile scegliere un intervallo di tempo sufficientemente lungo perché il sistema perda memoria della velocità e degli stati precedenti, ma non abbastanza perché lo stato cambi significativamente. Dunque, è possibile effettuare un'espansione in serie alla scala di tempo breve. La scala di tempo molecolare invece è troppo corta, in questo regime il sistema non ha ancora perso memoria degli stati precedenti. Pertanto, d'ora in poi assumeremo che sia verificata la proprietà di Markov è che le espansioni in serie che faremo siano valide per tempi brevi.

Riscriviamo l'espansione della seconda entropia (2.16) come

$$S^{(2)}(x', x|\Delta t) = -\frac{1}{2}B(\Delta t)(x' - x)^2 + \frac{1}{2}[A(\Delta t) + B(\Delta t)](x'^2 + x^2) \quad (2.21)$$

Nel limite per $|\Delta t| \rightarrow 0$ lo stato futuro più probabile deve essere lo stato attuale, $\bar{x} = x$. Questo significa che la probabilità di transizione deve tendere a una delta di Dirac. Dunque il primo termine di (2.21) deve divergere, e il secondo rimanere finito. Precisamente,

$$B(\Delta t) = \frac{1}{|\Delta t|}\Lambda^{-1} + b + \mathcal{O}(\Delta t) \quad A(\Delta t) = -\frac{1}{|\Delta t|}\Lambda^{-1} + a + \mathcal{O}(\Delta t) \quad (2.22)$$

dove a e b sono costanti, e Λ è detto coefficiente di trasporto (il perché di questo nome e il suo significato fisico saranno chiari nel prossimo capitolo). La presenza del valore assoluto è dovuta al fatto che ci siamo ristretti ai casi di parità definita. Notiamo che, in accordo con (2.13), $-A(\Delta t)^{-1}B(\Delta t) = 1$ troncando lo sviluppo al termine dominante.

Sostituendo (2.13) nella relazione (2.20) otteniamo

$$\begin{aligned} \mathcal{S} &= A(\Delta t) - B(\Delta t)^2 A(\Delta t)^{-1} = \\ &= -\frac{1}{|\Delta t|}\Lambda^{-1} + a - \left[\frac{1}{|\Delta t|}\Lambda^{-1} + b \right]^2 \left[-\frac{1}{|\Delta t|}\Lambda^{-1} + a \right]^{-1} = \\ &= 2[a + b] + \mathcal{O}(\Delta t) \end{aligned} \quad (2.23)$$

dove nell'ultimo passaggio si trascurano i termini di ordine uno o inferiori in Δt .

Possiamo finalmente esprimere lo stato futuro più probabile in funzione di \mathcal{S} e Λ :

$$\begin{aligned}
 \overline{x'}(\Delta t|x) &= -A(\Delta t)^{-1} B(\Delta t) x = \\
 &= -\left[\frac{1}{|\Delta t|}\Lambda^{-1} + a\right]^{-1} \left[\frac{1}{|\Delta t|}\Lambda^{-1} + b\right] x = \\
 &= [1 + |\Delta t|\Lambda(a+b)] x = \\
 &= x + \frac{1}{2}|\Delta t|\Lambda \mathcal{S}x + \mathcal{O}(\Delta t^2)
 \end{aligned} \tag{2.24}$$

È utile riscrivere anche lo sviluppo della seconda entropia in funzione di \mathcal{S} , Λ e la deviazione dallo stato successivo più probabile. Sostituendo (2.24) in (2.19) e troncando lo sviluppo al primo ordine otteniamo:

$$S^{(2)}(x', x|\Delta t) = S(x) - \frac{1}{2} \frac{\Lambda^{-1}}{|\Delta t|} (x' - \overline{x'})^2 \tag{2.25}$$

Infine, definendo la velocità media più probabile sull'intervallo come

$$\overline{\dot{x}}(x) \equiv \frac{\overline{x'} - x}{\Delta t} = \frac{1}{2} \text{sgn}(\Delta t) \Lambda \mathcal{S}x \tag{2.26}$$

vediamo apparire la forza termodinamica $\partial S(x)/\partial x = \mathcal{S}x$. Ciò significa che il flusso più probabile è proporzionale alla forza termodinamica, ed indipendente dalla lunghezza dell'intervallo.

3 | Conduzione termica in un polimero

3.1 Formalismo della seconda entropia applicato ai modi normali

Nel primo capitolo avevamo visto che, per $1 \leq k \leq N$, l'evoluzione dei modi normali è regolata da equazioni differenziali stocastiche indipendenti del tipo

$$X_k(t + \Delta t) = X_k(t) - 4 \frac{\mathcal{K}}{\gamma} \sin^2 \left(\frac{k\pi}{2(N+1)} \right) X_k(t) \Delta t + F_k(t) \Delta t \quad (3.1)$$

In questo passaggio abbiamo scritto l'equazione (1.25) sotto forma di formula di update, è dunque da intendersi $\Delta t \ll 1$. Ricordiamo comunque che tale equazione è valida solo per Δt più grandi dei tempi della scala molecolare. Vale inoltre la relazione di fluttuazione-dissipazione

$$\langle F_k(t) F_{k'}(t') \Delta t^2 \rangle = \frac{k_B T}{\gamma(N+1)} \delta_{k,k'} |\Delta t| \quad (3.2)$$

dove è stata applicata la definizione di rumore bianco gaussiano (1.2) alla relazione (1.26)

Cerchiamo ora di riscrivere quest'equazione col formalismo della seconda entropia. Vogliamo arrivare a un'equazione del tipo

$$X_k(t + \Delta t) = X_k(t) + \frac{1}{2} |\Delta t| \Lambda \mathcal{S} X_k(t) + \mathcal{G}_k(t) \quad (3.3)$$

dove la parte deterministica è la posizione successiva più probabile, ottenuta da (2.24). La parte stocastica, rappresenta le fluttuazioni attorno alla posizione successiva più probabile, $\mathcal{G}_k(t) \equiv X_k(t + \Delta t) - \overline{X_k}(t + \Delta t)$.

Assumendo le fluttuazioni distribuite normalmente, la densità di probabilità di $\mathcal{G}_k(t)$ si può trovare esponenziando la seconda entropia. Precisamente, omettendo per semplicità la dipendenza da t , e definendo $X'_k \equiv X_k(t + \Delta t)$:

$$\begin{aligned} p(\mathcal{G}_k) &= p(X'_k | X_k) = p(X_k)^{-1} p(X'_k, X_k | \Delta t) = \\ &= \frac{1}{W_{Gk}} \exp[-S(X_k)/k_B] \exp \left[\left(S^{(2)}(X'_k, X_k | \Delta t) + S(X_k) \right) / k_B \right] = \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi k_B \Lambda |\Delta t|}} \exp \left[-\frac{(X'_k - \overline{X'_k})^2}{2k_B \Lambda |\Delta t|} \right] \end{aligned} \quad (3.4)$$

in cui si utilizzano (2.12), (2.25), e la costante W_{Gk} si trova per normalizzazione.

Dalla densità di probabilità di $\mathcal{G}(t)$ vediamo che essa ha media nulla, come necessario, e varianza

$$\langle \mathcal{G}_k(t) \mathcal{G}_k(t) \rangle = k_B \Lambda |\Delta t| \quad (3.5)$$

Confrontando questa espressione con (3.2) si trova che il coefficiente di trasporto del sistema è unico per tutti i modi:

$$\Lambda = \frac{c}{k_B} = \frac{T}{\gamma(N+1)} \quad (3.6)$$

Ora si può confrontare la parte deterministica di (3.1) con (3.3). Sfruttando la definizione di Λ appena trovata, si ottiene un'espressione per la derivata seconda dell'entropia:

$$\mathcal{S} \equiv \mathcal{S}_k = -8 \frac{\mathcal{K}}{T} (N+1) \sin^2 \left(\frac{k\pi}{2(N+1)} \right) \quad (3.7)$$

A differenza del coefficiente di trasporto questa dipende dal particolare modo che si sta considerando.

3.2 Entropia ed energia dei modi normali

Si pensi ora al sistema monomero e reservoir costituito dal fluido circostante. L'ampiezza dell'oscillazione di un modo k rappresenta un microstato del sottosistema, dunque il singolo modo non ha entropia interna. L'entropia del reservoir coincide con l'entropia totale. Per ciascun modo calcoliamo

$$S_k(X_k) = \frac{1}{2} \mathcal{S}_k X_k^2 = -4 \frac{\mathcal{K}}{T} (N+1) \sin^2 \left(\frac{k\pi}{2(N+1)} \right) X_k^2 \quad (3.8)$$

e poiché i modi normali sono disaccoppiati, l'entropia totale è la somma delle entropie dei singoli modi:

$$S_{tot} = \sum_{k=1}^N S_k(X_k) = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^N \mathcal{S}_k X_k^2 = -4 \frac{\mathcal{K}}{T} (N+1) \sum_{k=1}^N \sin^2 \left(\frac{k\pi}{2(N+1)} \right) X_k^2 \quad (3.9)$$

Dalla formula termodinamica per un sistema a contatto con un reservoir, (2.5), per ciascun modo si può calcolare un'energia interna:

$$U_k(X_k) = -T S_k(X_k) = -\frac{1}{2} T \mathcal{S}_k X_k^2 = 4\mathcal{K} (N+1) \sin^2 \left(\frac{k\pi}{2(N+1)} \right) X_k^2 \quad (3.10)$$

da cui si vede che ogni modo corrisponde a un oscillatore armonico. Notiamo anche che all'equilibrio vale il teorema di equipartizione dell'energia. Infatti,

$$\langle U_k(X_k) \rangle_{eq} = \lim_{t \rightarrow \infty} \langle U_k(X_k) \rangle = 4\mathcal{K} (N+1) \sin^2 \left(\frac{k\pi}{2(N+1)} \right) \langle X_k^2 \rangle_{eq} = \frac{1}{2} k_B T \quad (3.11)$$

dove si sfrutta il limite asintotico per il secondo momento dei modi (1.30).

Anche in questo caso l'energia totale è somma delle energie dei singoli modi. Si trova che l'energia totale media è

$$\langle U_{tot} \rangle = \sum_{k=1}^N U_k(X_k) = \sum_{k=1}^N \Omega_k \langle X_k^2 \rangle \xrightarrow{t \rightarrow \infty} N \frac{k_B T}{2} \quad (3.12)$$

dove si è posto per semplicità $\Omega_k = 4\mathcal{K} (N+1) \sin^2 \left(\frac{k\pi}{2(N+1)} \right)$. È anche possibile trovare anche la varianza dell'energia. Per prima cosa si calcola il secondo momento dell'energia totale (omettendo la dipendenza di U_k da X_k):

$$\begin{aligned} \langle U_{tot}^2 \rangle &= \left\langle \left(\sum_{k=1}^N U_k \right)^2 \right\rangle = \\ &= \sum_{k=1}^N \langle U_k^2 \rangle + \sum_{k \neq j} \langle U_k \rangle \langle U_j \rangle = \\ &= \sum_{k=1}^N \Omega_k^2 \langle X_k^4 \rangle + \sum_{k \neq j} \Omega_k \Omega_j \langle X_k^2 \rangle \langle X_j^2 \rangle \end{aligned}$$

dove si è utilizzata la proprietà che i modi diversi sono indipendenti. Per trovare il quarto momento di X_k occorre ricordare che ha distribuzione normale nota, $X_k = \mathbf{N}(\langle X_k \rangle, \langle X_k^2 \rangle)$, e che per una normale generica [14] il quarto momento è dato da $\langle \mathbf{N}(\mu, \sigma^2)^4 \rangle = \mu^4 + 6\mu^2\sigma^2 + 3\sigma^4$. Si ha dunque, sviluppando i calcoli:

$$\begin{aligned} var(U_{tot}) &= \langle U_{tot}^2 \rangle - \langle U_{tot} \rangle^2 = \\ &= \sum_{k=1}^N \Omega_k^2 \left(\langle X_k \rangle^4 + 6\langle X_k \rangle^2 \langle X_k^2 \rangle + 3\langle X_k^2 \rangle^2 \right) + \\ &\quad + \sum_{k \neq j} \Omega_k \Omega_j \langle X_k^2 \rangle \langle X_j^2 \rangle - \sum_{k=1}^N \Omega_k^2 \langle X_k^2 \rangle^2 - \sum_{k \neq j} \Omega_k \Omega_j \langle X_k^2 \rangle \langle X_j^2 \rangle = \\ &= \sum_{k=1}^N \Omega_k^2 \left(\langle X_k \rangle^4 + 6\langle X_k \rangle^2 \langle X_k^2 \rangle + 2\langle X_k^2 \rangle^2 \right) \end{aligned} \quad (3.13)$$

Nel limite per $t \rightarrow \infty$ la media di X_k si annulla, quindi

$$\text{var}(U_{tot}) \xrightarrow{t \rightarrow \infty} \sum_{k=1}^N 2 \left(\Omega_k \langle X_k^2 \rangle \right)^2 = \frac{1}{2} N (k_B T)^2 \quad (3.14)$$

I limiti asintotici per media e varianza dell'energia totale si potevano trovare più facilmente notando che $\Omega_k^{\frac{1}{2}} X_k \xrightarrow{t \rightarrow \infty} \left(\frac{k_B T}{2} \right)^{\frac{1}{2}} \mathbf{N}(0, 1)$, e la somma di N quadrati di normali standard indipendenti è distribuita come il χ^2 a N gradi di libertà [14], che ha media N e varianza $2N$.

3.3 Conduzione termica

Si può ora provare ad estendere il ragionamento seguito in (3.11) alla condizione di non equilibrio introducendo un concetto di temperatura efficace. Per confronto, definiamo la temperatura efficace del modo k a partire da

$$\langle U_k(X_k) \rangle = \frac{1}{2} k_B T_{eff,k} \quad (3.15)$$

per cui è facile calcolare

$$T_{eff,k} = \omega_k \langle X_k^2 \rangle \quad \omega_k = \frac{2\Omega_k}{k_B} = 8 \frac{\mathcal{K}}{k_B} (N+1) \sin^2\left(\frac{k\pi}{2(N+1)}\right) \quad (3.16)$$

Definiamo poi la temperatura media del polimero come media delle temperature efficaci dei modi.

$$\bar{T}_{eff} = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N T_{eff,k} = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N \omega_k \langle X_k^2 \rangle \quad (3.17)$$

Si calcola quindi che l'evoluzione della temperatura media è

$$\bar{T}_{eff}(t) = T \left[1 + \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N \left(\frac{T_{0,k}}{T} - 1 \right) e^{-\frac{2t}{\tau_k}} \right] \quad (3.18)$$

dove abbiamo definito $T_{0,k} \equiv \omega_k \langle X_k^2(0) \rangle$. Chiaramente la temperatura del polimero tende a quella del fluido, tuttavia vedremo che la sommatoria è dominata dai termini con τ_k più lungo, cioè quelli con k piccolo.

È interessante notare che per singolo modo vale una legge analoga alla legge del trasporto del calore di Fourier [14]. Infatti, provando a imporre l'equazione

$$\langle \dot{U}_k(X_k) \rangle = -\alpha (T_{eff,k} - T) \quad (3.19)$$

e calcolando la derivata di (1.29), si ottiene la catena di uguaglianze

$$\begin{aligned} \alpha T &= \langle \dot{U}_k(X_k) \rangle + \alpha T_{eff,k} = \\ &= \omega_k \left(\frac{k_B}{2} \langle \dot{X}_k^2 \rangle + \alpha \langle X_k^2 \rangle \right) = \\ &= (T_{0,k} - T) \left(\alpha - \frac{k_B}{\tau_k} \right) e^{-\frac{2t}{\tau_k}} + \alpha T \end{aligned}$$

che è identicamente verificata definendo una conducibilità termica come

$$\alpha \equiv \alpha_k = \frac{k_B}{\tau_k} = 4k_B \frac{\mathcal{K}}{\gamma} (N+1) \sin^2\left(\frac{k\pi}{2(N+1)}\right) \quad (3.20)$$

Ciò si può interpretare assumendo che la conducibilità termica dipenda dal modo. In particolare, sviluppando al primo ordine il seno

$$\sin^2\left(\frac{k\pi}{2(N+1)}\right) \approx \frac{\pi^2}{4(N+1)^2} k^2 \quad (3.21)$$

notiamo che la conducibilità è maggiore per i modi con k alto. Questi saranno i primi ad arrivare all'equilibrio termico con il reservoir.

Infine, definendo la conducibilità termica globale attraverso

$$\langle \dot{U}_{tot} \rangle = -N\bar{\alpha} (\bar{T}_{eff} - T) \quad (3.22)$$

da (3.19) si ottiene

$$\sum_{k=1}^N -\alpha_k (T_{eff,k} - T) = -N\bar{\alpha} (\bar{T}_{eff} - T)$$

Si vede dunque che la conducibilità termica globale non è costante:

$$\bar{\alpha} = \bar{\alpha}(t) = \frac{\sum_{k=1}^N \alpha_k (T_{eff,k} - T)}{N \sum_{k=1}^N (\bar{T}_{eff} - T)} = \frac{\sum_{k=1}^N \alpha_k \left(\frac{T_{0,k}}{T} - 1 \right) e^{-\frac{2t}{\tau_k}}}{\sum_{k=1}^N \left(\frac{T_{0,k}}{T} - 1 \right) e^{-\frac{2t}{\tau_k}}} \quad (3.23)$$

3.4 Simulazioni numeriche dei modi normali

In questo paragrafo si confronteranno le formule analitiche ricavate per i modi normali con simulazioni numeriche di processi di Ornstein-Uhlenbeck. I dettagli dell'algoritmo di simulazione saranno discussi in appendice B. In tabella 3.1 sono riportati i parametri scelti per la simulazione. I parametri

N	\mathcal{K}	γ	T	\mathcal{N}_E
100	2000	1	400	1000

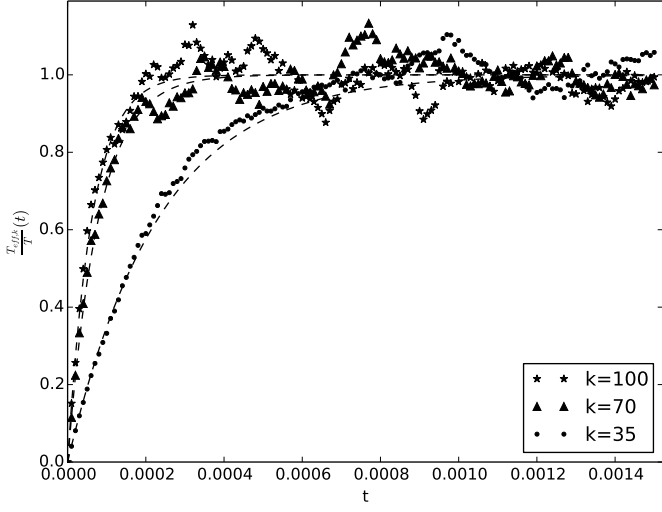
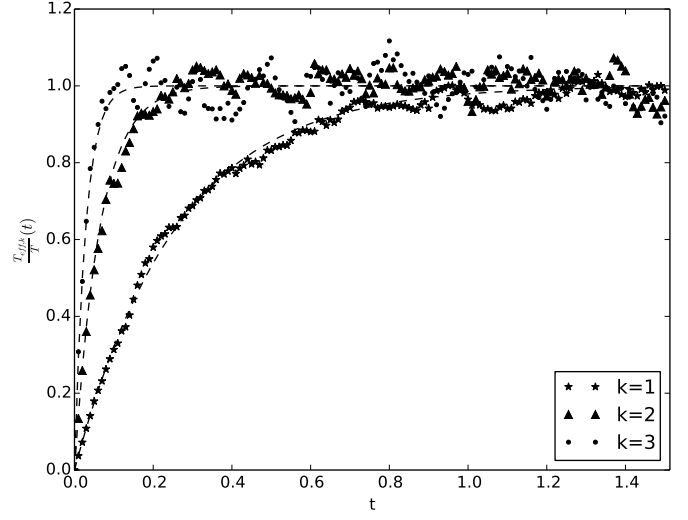
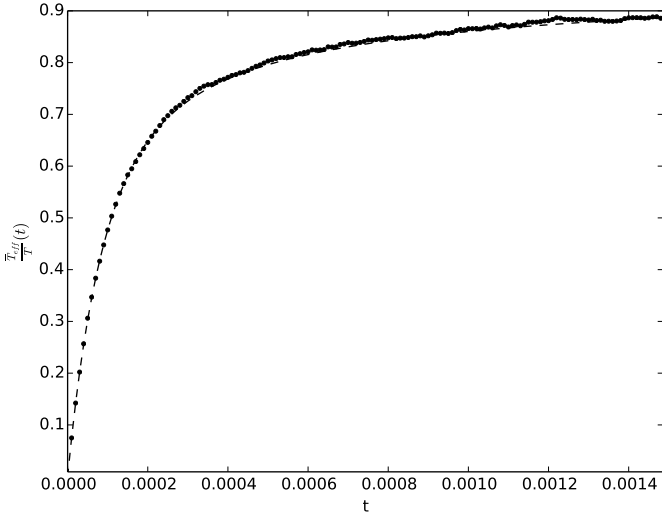
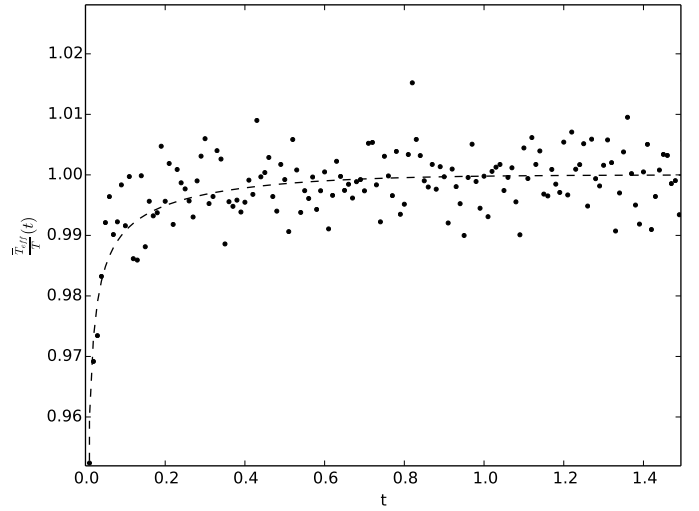
Tabella 3.1: Parametri di simulazione

\mathcal{K} , γ , e T sono espressi in unità naturali adimensionali, inoltre nella simulazione si pone $k_B = 1$. Di conseguenza in questo paragrafo anche le altre grandezze che non siano numeri puri saranno espresse in unità naturali adimensionali, se non specificato diversamente. Per calcolare medie e varianze si utilizza un ensemble finito di \mathcal{N}_E realizzazioni del sistema. Con questa scelta di parametri si ha $\tau_1 \approx 0.5$ e $\tau_{100} \approx 10^{-4}$, dunque le costanti di rilassamento del primo e dell'ultimo modo differiscono di quasi quattro ordini di grandezza. Confronteremo l'evoluzione delle temperature efficaci su due scale di tempo: tempo corto per il quale si è scelto un passo di simulazione $\Delta t = 0.00001$, e tempo lungo per cui invece $\Delta t = 0.01$. In entrambi i casi si parte dalla condizione iniziale deterministica $X_k(0) = 0 \forall k$. Nei grafici seguenti i punti rappresentano i dati simulati, le linee tratteggiate i valori teorici.

Nelle figure 3.1 e 3.2 è riportata la temperatura efficace rispettivamente per modi con k grande ($k = 100, 70, 35$) e k piccolo ($k = 1, 2, 3$). Come si vede, i modi con k grande raggiungono l'equilibrio termico molto velocemente, mentre è necessario un tempo maggiore di circa tre ordini di grandezza perché lo raggiunga anche il modo con $k = 1$. Ricordando (3.21), dato che $\tau_k \propto k^{-2}$ si può stimare $\tau_k - \tau_{k+1} \propto k^{-3}$ per $k \gg 1$. Qualitativamente, ciò si traduce nel fatto che τ_k varia molto velocemente per i primi valori di k , ma poi ci saranno tanti modi con k grande con tempo di rilassamento dello stesso ordine di grandezza. Ciò si vede chiaramente nelle figure 3.1 e 3.2.

I grafici in 3.3 e 3.4 rappresentano l'evoluzione della temperatura efficace media. Anche qui notiamo che raggiungono l'equilibrio in brevissimo tempo circa 70 oscillatori (corrispondenti ai modi con k tra 30 e 100), ma questo tempo è molto minore di quello impiegato dall'ultimo oscillatore ($k = 1$).

Infine, in 3.5, vediamo come evolve la conducibilità termica globale per tempi corti. I dati simulati sono stati ottenuti da (3.22), stimando la derivata dell'energia totale con il metodo di Eulero, $\langle \dot{U}_{tot}(t) \rangle \approx (\langle U_{tot}(t + \Delta t) \rangle - \langle U_{tot}(t) \rangle) / \Delta t$. Si vede che $\bar{\alpha}(0) \approx 8000$, valore simile alle conducibilità dei modi con k grande (per confronto $\alpha_{100} \approx 7998$). Come è possibile notare, il metodo di Eulero non è più adatto a stimare le derivata quando il rumore stocastico diventa apprezzabile anche sull'energia totale media.


 Figura 3.1: $T_{eff,k}$ per k grande

 Figura 3.2: $T_{eff,k}$ per k piccolo

 Figura 3.3: \bar{T}_{eff} per t corto

 Figura 3.4: \bar{T}_{eff} per t lungo

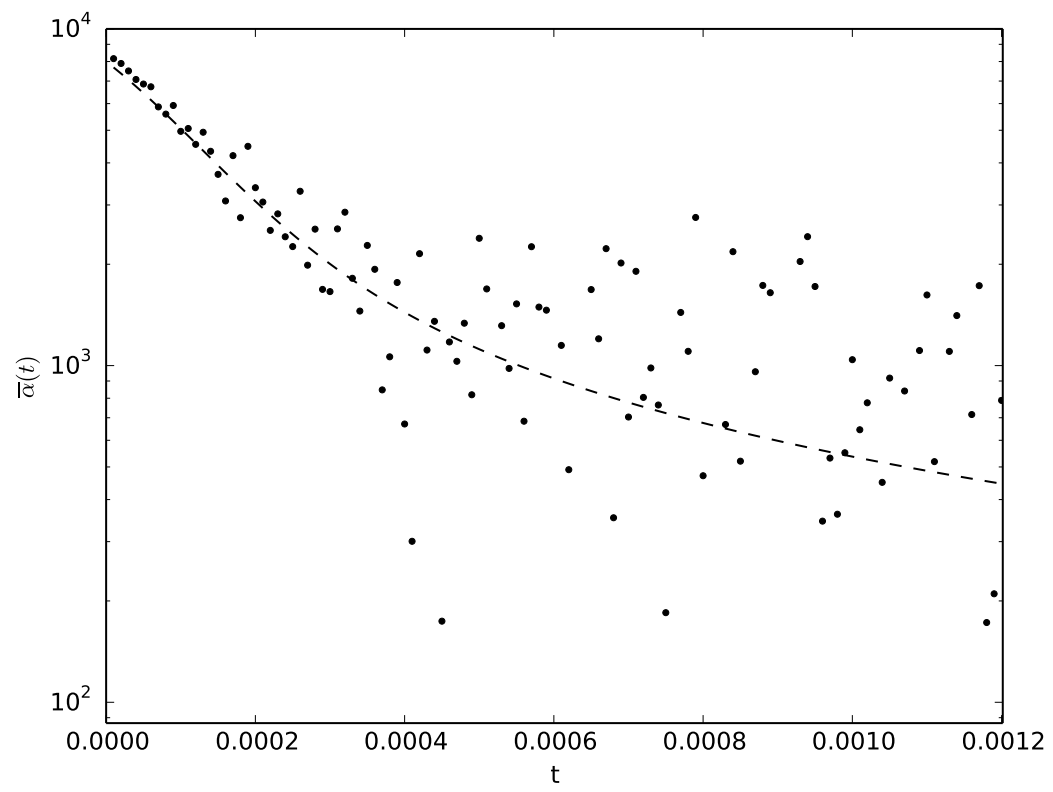


Figura 3.5: Conducibilità termica globale

Conclusione

Nella presente tesi è stata analizzata l'interazione di una catena polimerica unidimensionale con il fluido nel quale è immersa, causa di rumore stocastico nelle equazioni della dinamica dei monomeri. Si è visto che con un opportuno cambio di variabili, la rappresentazione in modi normali, è possibile disaccoppiare il sistema ottenendo equazioni differenziali stocastiche indipendenti, a patto che la temperatura del fluido sia uniforme, rendendo possibile una soluzione analitica.

Avendo introdotto il concetto di seconda entropia, è stato possibile analizzare il problema da un punto di vista differente, chiarendo il significato termodinamico delle costanti in gioco grazie ai risultati ricavati dalle espansioni in serie.

È stato interessante osservare che è possibile attribuire, prima ai singoli modi, poi alla stessa catena polimerica, una temperatura efficace a partire dal teorema di equipartizione dell'energia, e che la velocità di evoluzione della seconda varia considerevolmente fino al raggiungimento dell'equilibrio termico.

Ma i risultati più sorprendenti sono stati ottenuti nell'analisi della conduzione termica nel polimero, dove si è scoperto che modi diversi possono avere conducibilità che differiscono anche di molti ordini di grandezza, se la catena è sufficientemente lunga.

Infine, non meno importante è stato il confronto con semplici simulazioni numeriche, un potente strumento di verifica della bontà della precedente analisi.

Spunti di approfondimento interessanti potrebbero essere chiarire il ruolo dei coefficienti di trasporto nella conduzione, o provare a definire una nuova temperatura efficace a partire dalla varianza dell'energia totale, confrontandola poi con quella definita precedentemente.

A | Diagonalizzazione di A

In questa appendice vedremo com'è possibile diagonalizzare la matrice A definita al capitolo 1,

$$A = \begin{pmatrix} 1 & -1 & & & \\ -1 & 2 & -1 & & \\ & \ddots & \ddots & \ddots & \\ & & -1 & 2 & -1 \\ & & & -1 & 1 \end{pmatrix} \in \mathbb{R}^{N+1 \times N+1} \quad (\text{A.1})$$

seguendo un approccio generalmente utilizzato per matrici multi-diagonali. Poiché A è simmetrica e reale, dal teorema spettrale [1] ha $N + 1$ autovalori reali ed è simile ad una matrice diagonale D . In particolare definendo la matrice di cambio base Φ che ha come colonne gli autovettori (ortogonali tra loro), si avrà $D = \Phi^{-1}A\Phi$.

Denotiamo con λ_k gli autovalori e $x_k = (x_{k,0}, \dots, x_{k,N})^T$ gli autovettori, dove $0 \leq k \leq N$. Il problema agli autovalori è

$$\begin{cases} (1 - \lambda_k)x_{k,0} - x_{k,1} = 0 \\ -x_{k,n-1} + (2 - \lambda_k)x_{k,n} - x_{k,n+1} = 0 \quad (1 \leq n < N) \\ -x_{k,N-1} + (1 - \lambda_k)x_{k,N} = 0 \end{cases} \quad (\text{A.2})$$

Esso è automaticamente risolto per $1 \leq n < N$ scegliendo

$$x_{k,n} = \alpha_k r_{1,k}^n + \beta_k r_{2,k}^n \quad (\text{A.3})$$

dove $r_{1,k}$ e $r_{2,k}$ sono le due radici di $r_k^2 - (2 - \lambda_k)r_k + 1 = 0$, cioè

$$r_{1,k} = \frac{(2 - \lambda_k) + \sqrt{(2 - \lambda_k)^2 - 4}}{2} \quad r_{2,k} = \frac{(2 - \lambda_k) - \sqrt{(2 - \lambda_k)^2 - 4}}{2} \quad (\text{A.4})$$

Conviene notare che

$$r_{1,k} \cdot r_{2,k} = 1 \quad r_{1,k} + r_{2,k} = 2 - \lambda_k \quad (\text{A.5})$$

Resta da risolvere (A.2) per $n = 0, N$, cioè imporre le condizioni al contorno. Omettendo d'ora in poi gli indici k per alleggerire la notazione:

$$\begin{cases} (1 - \lambda)(\alpha + \beta) - (\alpha r_1 + \beta r_2) = 0 \\ -(\alpha r_1^{N-1} + \beta r_2^{N-1}) + (1 - \lambda)(\alpha r_1^N + \beta r_2^N) = 0 \end{cases} \quad (\text{A.6})$$

Assumendo $\alpha, \beta \neq 0$, cosa che verificheremo a posteriori, definiamo $\varepsilon = \alpha/\beta$ e dividendo le (A.6) per β otteniamo

$$\begin{cases} \varepsilon[(1 - \lambda) - r_1] = -[(1 - \lambda) - r_2] \\ \varepsilon r_1^{N-1}[r_1(1 - \lambda) - 1] = -r_2^{N-1}[r_2(1 - \lambda) - 1] \end{cases} \quad (\text{A.7})$$

Moltiplichiamo membro a membro e dividiamo per ε :

$$r_1^{N-1}[r_1(1 - \lambda) - 1][r_2 - (1 - \lambda)] = r_2^{N-1}[r_2(1 - \lambda) - 1][r_1 - (1 - \lambda)]$$

Sfruttando le due identità (A.5), con semplici passaggi algebrici otteniamo

$$r_1^{N+2} - 2r_1^{N+1} + r_1^N = r_2^{N+2} - 2r_2^{N+1} + r_2^N$$

e moltiplicando ambo i membri per r_1^{N+2}

$$r_1^{2N+2}(r_1^2 - 2r_1 + 1) = r_1^2 - 2r_1 + 1$$

per cui è sufficiente

$$(r_1^2)^{N+1} = 1 = e^{2\pi i}$$

Reintroducendo gli indici $0 \leq k \leq N$, vediamo che possibili radici sono

$$r_{1,k} = e^{\frac{k\pi i}{N+1}} \quad r_{2,k} = e^{-\frac{k\pi i}{N+1}} \quad (\text{A.8})$$

Di conseguenza, sempre da (A.5), troviamo gli autovalori

$$\lambda_k = 2 - 2\cos\left(\frac{k\pi}{N+1}\right) = 4\sin^2\left(\frac{k\pi}{2(N+1)}\right) \quad (\text{A.9})$$

Essi sono anche le componenti della matrice diagonale: $D_{k,k'} = \lambda_k \delta_{k,k'}$

Osserviamo che per $k = 0$ si ha $\lambda_0 = 0$, $r_{1,0} = r_{2,0} = 1$ e le equazioni (A.6) sono automaticamente soddisfatte per qualsiasi α_0, β_0 . Scegliamo $\alpha_0 = \beta_0 = \frac{1}{2}$, che implica che il relativo autovettore sia $x_0 = (1, \dots, 1)^T$, come si poteva intuire dall'espressione della matrice A . Non richiediamo che gli autovettori siano normalizzati.

Per $k \neq 0$, sostituendo (A.8) nella prima delle (A.7), troviamo

$$\varepsilon_k = \frac{1 - r_{1,k}}{r_{2,k} - 1} = \frac{1 - e^{\frac{k\pi i}{N+1}}}{e^{-\frac{k\pi i}{N+1}} - 1} = e^{\frac{k\pi i}{N+1}}$$

e poiché autovettori non normalizzati sono definiti a meno di una costante moltiplicativa, conviene scegliere

$$\alpha_k = e^{\frac{k\pi i}{2(N+1)}} \quad \beta_k = e^{-\frac{k\pi i}{2(N+1)}} \quad (\text{A.10})$$

Si verifica facilmente per sostituzione che tale scelta verifica anche la seconda di (A.7). In questo modo, troviamo che le componenti degli altri autovettori sono

$$x_{k,n} = 2\cos\left(\frac{n + \frac{1}{2}}{N+1}k\pi\right) \quad (\text{A.11})$$

Concludiamo allora che la matrice di cambio base cercata è:

$$\Phi_{n,k} = \begin{cases} 1 & \text{se } k = 0 \\ 2\cos\left(\frac{n + \frac{1}{2}}{N+1}k\pi\right) & \text{se } k \neq 0 \end{cases} \quad (\text{A.12})$$

Per trovare la matrice inversa di Φ notiamo che, ancora dal teorema spettrale, se avessimo scelto autovettori normalizzati sarebbe stata semplicemente la sua trasposta. Nel nostro caso invece, differisce da quest'ultima solo per costanti moltiplicative delle righe, perché gli autovettori devono essere comunque ortogonali tra loro. Tali costanti si trovano senza difficoltà dalla relazione [4]:

$$\frac{1}{N+1} \sum_{n=0}^N \cos\left(\frac{n + \frac{1}{2}}{N+1}k\pi\right) \cos\left(\frac{n + \frac{1}{2}}{N+1}k'\pi\right) = \begin{cases} \delta_0 & \text{se } k = 0 \\ \frac{1}{2}\delta_{k,k'} & \text{se } k \neq 0 \end{cases} \quad (\text{A.13})$$

Con questa relazione si può anche verificare che gli autovettori sono ortogonali. Il risultato per Φ^{-1} è:

$$\Phi_{k,n}^{-1} = \frac{1}{N+1} \cos\left(\frac{n + \frac{1}{2}}{N+1}k\pi\right) \quad (\text{A.14})$$

Dunque abbiamo tutte le matrici che compaiono nella relazione $D = \Phi^{-1}A\Phi$.

Notiamo infine, sempre dal fatto che Φ è una matrice “quasi” ortogonale, e da (A.13), che vale la proprietà:

$$(\Phi^{-1}\Phi^{-T})_{k,k'} = \begin{cases} \frac{1}{N+1}\delta_{0,k'} & \text{se } k = 0 \\ \frac{1}{2(N+1)}\delta_{k,k'} & \text{se } k \neq 0 \end{cases} \quad (\text{A.15})$$

B | Simulazioni numeriche di processi di Ornstein-Uhlenbeck

In questa appendice si vedrà come simulare numericamente un processo di Ornstein-Uhlenbeck. Una possibilità è utilizzare il classico metodo delle differenze finite. Con riferimento all'equazione (1.1), si sostituisce il dt infinitesimo con una differenza finita Δt , ottenendo

$$Z(t + \Delta t) \approx Z(t) - \frac{1}{\tau} Z(t) \Delta t + c^{\frac{1}{2}} n (\Delta t)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{B.1})$$

dove n rappresenta un valore campionato dalla normale standard $\mathbf{N}(0, 1)$. L'equazione approssimata diventa esatta nel limite $\Delta t \rightarrow 0$, dunque per ottenere risultati sufficientemente accurati occorre fare attenzione a quanto piccolo scegliere Δt .

Tuttavia, per i processi di Ornstein-Uhlenbeck esiste una formula di update esatta per qualsiasi Δt positivo [10]. Per derivarla iniziamo sostituendo in (1.7) t con $t + \Delta t$ e t_0 con t :

$$Z(t) = \mathbf{N}\left(z_0 e^{-\frac{\Delta t}{\tau}}, \frac{c\tau}{2} \left(1 - \left(1 - \frac{2\sigma_0^2}{c\tau}\right) e^{-\frac{2\Delta t}{\tau}}\right)\right)$$

Applicando ora le proprietà della distribuzione normale, si ottiene la formula di update:

$$Z(t + \Delta t) = Z(t) e^{-\frac{\Delta t}{\tau}} + \left[\frac{c\tau}{2} \left(1 - \left(1 - \frac{2\sigma_0^2}{c\tau}\right) e^{-\frac{2\Delta t}{\tau}}\right)\right]^{\frac{1}{2}} n \quad (\text{B.2})$$

Si può verificare [10] che la formula esatta (B.2) si riduce al primo ordine in Δt a quella approssimata (B.1) per $\Delta t \ll \tau$.

In questo modo si genera un singolo processo di Ornstein-Uhlenbeck. Se si è interessati a stimare quantità come i momenti della distribuzione di $Z(t)$ a un istante qualsiasi occorre generare molte copie del processo, cioè un ensemble finito, di cui si calcolano i valori medi campionari. Nel caso in cui si scelga un dato iniziale non deterministico occorre generare il dato iniziale di ciascun processo dell'ensemble campionando $\mathbf{N}(z_0, \sigma_0^2)$. Le simulazioni del capitolo 3 sono state generate in questo modo, scegliendo l'algoritmo esatto e iterando su tutti i modi k , con un codice scritto in Python.

Si mostrano infine due esempi complementari, uno con dato iniziale deterministico e nullo, $Z(0) = 0$, l'altro con condizione iniziale di media e varianza non nulle, $Z(0) = \mathbf{N}(1.5, 1.0)$, rispettivamente in figura B.1 e B.2. Per entrambi è stato utilizzato l'algoritmo esatto con $\Delta t = 0.01$, parametri $c = 2.0$, $\tau = 0.5$ ed ensemble di $N_E = 1000$ elementi. Notiamo un ottimo accordo con le previsioni teoriche, tratteggiate. Per il caso deterministico, le fluttuazioni della media attorno allo zero (all'equilibrio del processo) sono dell'ordine di $(\text{var}(Z)/N_E)^{\frac{1}{2}} \approx 0.015$, valore previsto [14] per la media calcolata in un campione di N_E elementi generati campionando una normale di varianza $\text{var}(Z)$.

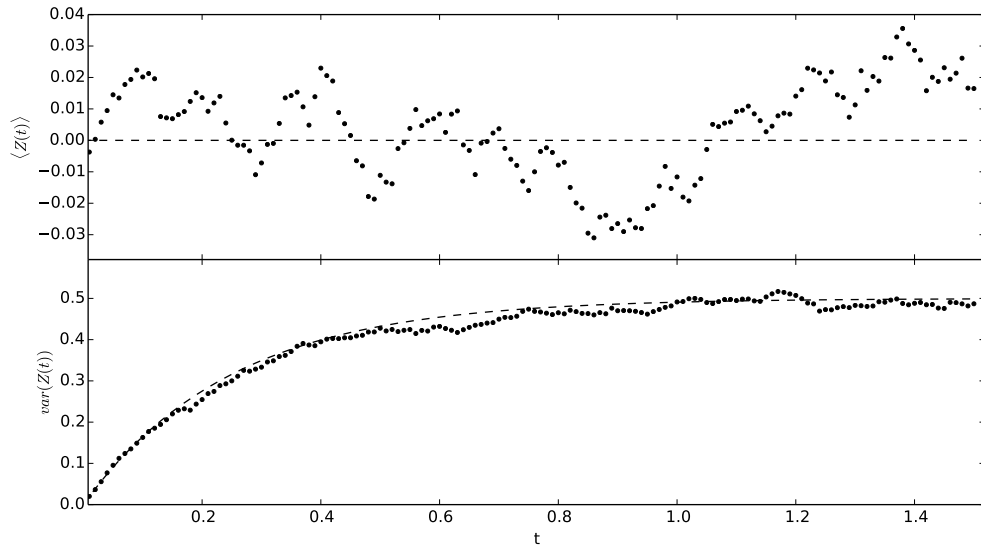


Figura B.1: $Z(0) = 0$

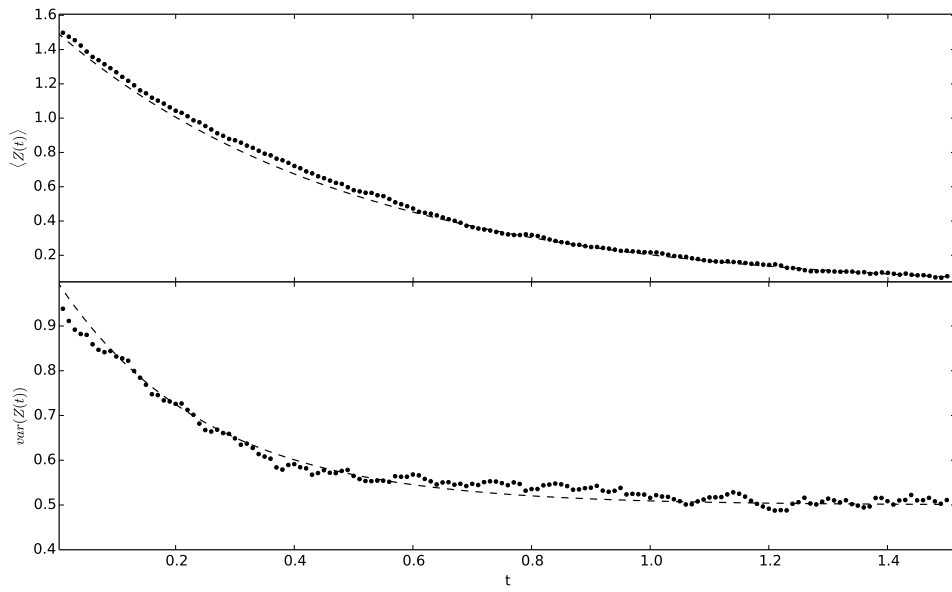


Figura B.2: $Z(0) = \mathcal{N}(1.5, 1.0)$

Bibliografia

- [1] M. Abate and C. De Fabritiis, *Geometria analitica con elementi di algebra lineare*, McGraw-Hill Education, Milano (2006)
- [2] P. Attard, *Theory of polymer dynamics*, Oxford University Press, Oxford (2012)
- [3] F. Baldovin, *Conduction at the onset of chaos*, Eur. Phys. J. Special Topics **226**, 373-382 (2017)
- [4] W. J. Briels, *Theory of polymer dynamics*, Lectures, (1998)
- [5] H. B. Callen, *Thermodynamics and an introduction to thermostatistics*, Wiley, New York (1985)
- [6] J. L. Doob, *The Brownian Movement and Stochastic Equations*, Ann. Math **64**, 351 (1942)
- [7] G. Falasco, M. Baiesi, L. Molinaro, L. Conti, and F. Baldovin, *Energy repartition for a harmonic chain with local reservoirs*, Phys. Rev E **92**, 022129 (2015)
- [8] D. T. Gillespie, *Fluctuation and dissipation in Brownian Motion*, American Journal of Physics **61**, 1077 (1993)
- [9] D. T. Gillespie, *Markov processes, an introduction for physical scientists*, Academic Press Inc., San Diego (1992)
- [10] D. T. Gillespie, *The mathematics of Brownian motion and Johnson noise*, American Journal of Physics **64**, 225 (1996)
- [11] K. Huang, *Meccanica statistica*, Zanichelli, Bologna (1997)
- [12] M. Kardar, *Statistical physics of fields*, Cambridge University Press, New York (2007)
- [13] M. Kardar, *Statistical physics of particles*, Cambridge University Press, New York (2007)
- [14] M. Loreti, *Teoria degli errori e fondamenti di statistica*, Padova (2006)
- [15] K. Sneppen and G. Zocchi, *Physics in molecular biology*, Cambridge University Press, New York (2005)